



Reference G

① 日本国特許庁

公開特許公報

昭和49年12月6日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

ネツシュウシユクセイ セイケイヒン セイゾウホウ
熱収縮性ウレタンゴム成型品の製造法

2. 発明者

住 所 コウベシカシナダクオモト
神戸市東灘区岡本 7丁目14-15
氏 名 ナカネ リユウイチ
中根 隆一 (独 1 名)

3. 特許出願人

郵便番号 544-11-1 方式 寄 査 (199)
住 所 大阪市東区西修町2丁目27番地
名 称 (293) 武田薬品工業株式会社
代表者 小西 新兵衛

4. 代理人

郵便番号 513-21-1 大阪市淀川区十三木町2丁目17番8号
住 所 武田薬品工業株式会社 大阪工場内
氏 名 (5844) 代理人 松 居 洋
東京連絡先(特許法規課)電話273-3311

49 140900

明 細 書

1. 発明の名称

熱収縮性ウレタンゴム成型品の製造法

2. 特許請求の範囲

熱可塑性ウレタンゴムをその熔融粘度が $10^{7.5}$ ポイズ以下になるまで加熱し、ついでその熔融粘度が 10^8 ポイズ以上となるように冷却しながら延伸することを特徴とする熱収縮性ウレタンゴム成型品の製造法

3. 発明の詳細な説明

ポリ塩化ビニルのような熱可塑性樹脂を軟化点以上流動点以下の温度において延伸し、冷却した後、再加熱すると収縮して元の形状に近い所まで回復する現象は以前から知られており、この性質を利用した成型品も市販されている。

しかしながら、上記のような方法を室温下で完全にゴムの性質を有する物質に応用しても十分に熱収縮性を有するものはできなかった。もし、このようなゴムの性質を有する物質から十分に熱収縮性がある成型品を得ることが可能であるならば、

①特開昭 51-67380

④公開日 昭51.(1976) 6.10

②特願昭 49-140900

②出願日 昭49.(1974)12. 6

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

7179 37
6613 37

⑤日本分類

25(7)B0
25(5)K4

⑤ Int. Cl²

B29H 3/0011
B29D 7/24

更に多くの用途が期待される。

ところで、ゴムの性質を有する物質としては、たとえば熱可塑性ウレタンゴムなどが挙げられるが、この熱可塑性ウレタンゴムは、室温では通常の三次元的分子架橋を有するゴムと全く同一の性質を示すにもかかわらず、その流動点以上では熱可塑的性質を示し、押出成型、射出成型等の方法によつて種々の形状の成型品を作ることができるので、今日では汎用されている高分子材料の一つでもある。

本発明者等は、この熱可塑性ウレタンゴムについて鋭意検討した結果、特定の条件下で加熱、延伸して得られる成型品のみがポリ塩化ビニルのような熱可塑性樹脂と同様に熱収縮現象を示すことを知見した。すなわち、ポリ塩化ビニルのような熱可塑性樹脂の場合、延伸操作は軟化点以上流動点以下の温度に加熱した状態でおこなわれるのに対して、熱可塑性ウレタンゴムの場合は、一旦その熔融粘度が $10^{7.5}$ ポイズ以下になるまで加熱した後、熔融粘度が 10^8 ポイズ以上となるように

Best Available Copy

冷却しながら延伸操作をすることによつて成型品が熱収縮現象を示すことを知見した。また、上記以外の条件で得られる成型品は熱収縮性が乏しいことを知見し、かかる知見に基づき本発明を完成した。

すなわち、本発明は熱可塑性ウレタンゴムをその熔融粘度が $10^{7.5}$ ポイズ以下になるまで加熱し、ついでその熔融粘度が 10^8 ポイズ以上となるように冷却しながら延伸することを特徴とする熱収縮性ウレタンゴム成型品の製造法である。

本発明に用いられる熱可塑性ウレタンゴムとは、(1)両末端に水酸基を有する平均分子量500~5000のポリグリコール、(2)分子内に2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート、(3)ジオールなどのような少なくとも2個の活性水素を有する鎖伸長剤を反応せしめて得られるポリウレタンで、その流動点は約100~220℃である。ここで流動点とは、ウレタンゴムが流動状態になる温度である。(1)のポリグリコールとしては、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテ

- 3 -

ルこともできる。

(2)の有機ポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルイソシアネート、P・P'-ベンチジンイソシアネート、デユレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートが好適であり、その他ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジアミンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などの脂肪族ジイソシアネート、あるいはα-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネートおよびそれらの混合物などの芳香脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。

(3)の鎖伸長剤として用いられるジオールとしては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール等の脂肪族グリコールおよびビスフェノールA等のジフェニルアルコール等が好ましい。

かかる熱可塑性ウレタンゴムは、公知の充てん

ルエステルなどの線状重合体が挙げられる。ポリエステルとしては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、テレフタル酸などの有機二塩基酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコールなどの脂肪族グリコールから重縮合によつて生成されたポリエステル、またはラクトン類の開環重合体で、エチレングリコールのような二官能性伸長剤と反応させて得られた両末端が水酸基であるポリエステルが使用される。ポリエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールのようなポリアルキレングリコール(共重合ポリエーテルを含む)が好ましい。ポリエーテルエステルとしては、上記のポリエーテルと無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの二塩基酸無水物と酸化エチレン、酸化プロピレンなどのオキシラン化合物との反応物が挙げられる。

上記のポリグリコールは2種以上混合して用い

- 4 -

刺、顔料、耐侯安定剤などを含有してもよい。

本発明においては、上記の熱可塑性ウレタンゴムをその熔融粘度が $10^{7.5}$ ポイズ以下になるまで加熱する。用いられる熱可塑性ウレタンゴムの組成や分子量などによつて多少変化するが、一般に加熱温度はウレタンゴムの流動点以上であり、具体的にはその温度は約100~220℃、好ましくは約120~200℃で示される。また、加熱時間はウレタンゴムの形状や流動点などによつて異なるが、およそ1分~10分である。ウレタンゴムの流動点が高い場合、加熱時間が長いと熱分解をおこすこともある。

このように一旦加熱された熱可塑性ウレタンゴムを、その熔融粘度が 10^8 ポイズ以上となるように冷却しながら延伸する。すなわち、延伸操作をおこなう温度はウレタンゴムの熔融粘度が 10^8 ポイズ以上、特に $10^9 \sim 10^{11}$ ポイズとなる温度が好ましいから、用いられるウレタンゴムの流動点によつて種々変化する。一般にウレタンゴムの流動点よりも約40~60℃低い温度であり、

約40~180℃で示される。この延伸操作は成型操作を兼ねてもよく、たとえばウレタンゴムがシート状のものであれば一方あるいは二方向に延伸してシート状のものを作つてもよい。また、両端が開放した管状のものであれば一端を閉じて他端から加圧ガスを供給して多方向に延伸し、管状の成型品を作つてもよい。更には、リング状のものであれば一方あるいは多方向に延伸してもよい。

延伸比は約1.1~6倍好ましくは約1.1~3倍である。延伸して得られる成型品は要すれば直ちにあるいは徐々に冷却して製品とする。

このようにして得られる成型品は、ウレタンゴムの流動点ないしは流動点より約40℃までの低い温度で約1~40分間加熱することによつて収縮する性質を有するので、たとえば鋼管の被手、各種電線被覆部の保護および絶縁、電気コードのパネル通過部の保護、ガラス瓶口の破損防止等に用いることができ、しかも高度のゴムの性質を有しているので複雑な形状のものにも被覆が可能で

- 7 -

マーを得た。更に1,4-ブタンジオール87.4gを添加して80℃で15分攪拌してフロン製のトレイに流し込み100℃で4時間処理して固形状物を得た。3日間室温にて養生後、グラニューレータにて粉砕しフロック状ウレタンゴムを得た。このゴムは100%モジュラス76.3 (kg/cm²)、300%モジュラス226 (kg/cm²)、ショアー硬度92A、流動点約160℃であつた。また、この熔融粘度は次表の如くであつた。

熔融粘度

高化式フローテスターを使用し、ノズル径1.0mm、長さ10mm、圧力100kg/cm²にて流速を測定し、その熔融粘度を計算した。

160℃	1.3×10^7	ボイズ
170℃	9×10^6	"
180℃	1×10^6	"
190℃	3.8×10^5	"
200℃	2.5×10^5	"

10⁷以上の粘度は同じく高化式フローテスターを使用し、一定時間圧力を掛けた後の細管中の

ある。上記の性質を利用して、任意の形状の雄型の上で熱収縮をおこなうことによつて各種の形状の熱可塑性ウレタンゴム製品を成型することもできる。

以上のように本発明の方法は操作が簡単であり、しかも得られる成型品は耐磨耗性等の機械的性質が優れているので工業的に極めて有用なものである。

つぎに参考例ならびに実施例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

参考例1

熱可塑性ウレタンゴムの合成

ポリブチレンアジベート(分子量1,000, 水酸基価112.5, 酸価0.15, 水分0.015%)1004.5g(1モル)と4,4'-メチレンジフェニルイソシアネート500g(2モル)とを容量2ℓの温度計, 冷却管, 窒素吹込口, 攪拌棒をセットしたセパラブルフラスコへ仕込み、60℃で30分更に80℃で90分攪拌してアミン当量890の末端イソシアネートプレポリ

- 8 -

流量により概算した。

120℃	測定不能
130℃	2.0×10^{11} ボイズ
140℃	2.4×10^{10} "
150℃	1.3×10^9 "

参考例2

ポリブチレンアジベート(分子量1000, 水酸基価112.5, 酸価0.15, 水分0.015%)1004.5g(1モル)と4,4'-メチレンジフェニルイソシアネート375g(1.5モル)とを容量2ℓの温度計, 窒素吹込口, 攪拌棒をセットしたセパラブルフラスコへ仕込み、60℃で30分、更に80℃で90分攪拌してアミン当量1450の末端イソシアネートプレポリマーを得た。更に1,4-ブタンジオール47.3gを添加して80℃で15分攪拌してフロン製のトレイに流し込み、130℃で4時間処理して固形状物を得た。3日間室温にて養生し、グラニューレータにて粉砕しフロック状ウレタンゴムを得た。このゴムは100%モジュラス 36.6

(Kg/cm²), 3.00モジュラス266 (Kg/cm²)

、ショア硬度75 A、流動点約110℃のものであつた。また、この熔融粘度は次表の如くであつた。

熔融粘度

110℃	1.0×10^7	ボイズ
120℃	8.0×10^5	〃
130℃	3.0×10^5	〃
140℃	1.1×10^5	〃
150℃	0.7×10^5	〃
90℃	1.0×10^9	〃
100℃	1.0×10^8	〃

実施例1

参考例1の試料を158℃に保つた熱ロールに掛けて厚さ約0.8mmのシートとし、これより長さ100mm、幅5mmの短冊状の試料片を切出した。この試料片の中央部に50mmの間隔で二本の標線を書き入れ、160℃に5分加熱し、室温に取出して150℃以下にて延伸する。この際、試料温度はそれ自身の熱容量があるので、最初は成程度

- 11 -

加熱温度が120℃以上であれば加熱によつてものとゴム状態となり、寸法も上表に示す如く、原寸法に極めて近い所まで復歸する。

実施例2

実施例1において使用したものと同一シートから、内径20mm、外径30mmのドーナツ状のリングを切出し、これを160℃、5分加熱した。試料の熔融粘度は実施例1中の第1表に示されるように 1.3×10^7 ボイズであつた。このサンプルを実施例1と同様に冷却しながら約2.5倍に延伸する。これを外径37mmのガラス管に装着し、熱風バーナーで加熱すると試料は直ちに収縮を開始し、幅約4mmの帯となつてガラス管表面に密着した状態となつた。

実施例3

実施例1に使用したものと同一試料をエキストルーダーに入れ、160℃で押出して、内径16mm、外径20mmのチューブを作る。これを20mmの長さに切断し、160℃に5分加熱した後、実施例1と同様に冷却しながら内径が約50mmになる

- 13 -

の流動性を示し、伸長に伴つて塑性変形するが、間もなく冷却が進んで、それ以上は変形せず、単にゴム弾性を示すのみとなる。室温まで冷却した後、標線間距離を測定し、伸長度が決定される。次にこの試料片を各種の温度に加熱して一定時間保ち、標線間距離の変化を測定したところ、下表の如き結果となつた。

第 1 表

試料番号	延伸比	伸長度	加熱後の残留伸長度		
			120℃	120℃10分	120℃10分
			10分	140℃10分	140℃10分
					160℃10分
(1)	2.39	1.39	0.28	0.13	0.10
(2)	1.79	0.79	0.20	0.13	0.08
(3)	2.08	1.08	0.32	0.19	0.11
(4)	3.26	2.26	1.28	0.77	0.26
(5)	5.26	4.26	1.54	0.60	0.46
			100℃	100℃10分	100℃10分
			10分	110℃10分	110℃10分
					120℃10分
(6)	3.03	2.03	1.84	1.80	1.64
(7)	4.05	3.05	2.86	2.60	2.34

- 12 -

まで延伸する。容積約150ccのロネジ付ガラス瓶で、ロネジ部の外径が42mmのロネジ部にこれを装着し、140℃に10分間加熱したところ、試料は収縮しロネジ部をその形状に沿つて完全に密着被覆した状態となつた。

実施例4

参考例2の試料を120℃の熱ロールに掛け、厚さ約0.8mmのシートとし、これより実施例1に述べたものと同様に試料片を作り、二本の標線を書き入れる。これを120℃に5分間加熱し、100℃以下まで冷却しながら延伸し、標線間距離を測定する。次にこれを各種の温度に加熱し、収縮率を測定したところ次の結果を得た。

- 14 -

第 2 表

試料番号	延伸比	伸長度	加熱後の残留伸長度		
			90℃	90℃10分	90℃10分
			10分	100℃10分	100℃10分
					110℃10分
(1)	3.16	2.16	0.62	0.32	0.26
(2)	1.62	0.62	0.10	0.07	0.05
(3)	6.24	5.24	1.61	1.21	0.90
			70℃	70℃10分	70℃10分
			10分	80℃10分	80℃10分
					90℃10分
(4)	3.18	2.18	1.78	1.52	1.02
(5)	2.00	1.00	0.42	0.74	0.56

代理人 弁理士 松 居 祥 二



5 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1冊
 (2) 委 任 状 1通
 (3) 特 許 願 書 1冊

6 前記以外の発明者

フリガナ タカフキシマツカオカ
 住 所 大阪府高槻市松ヶ丘3丁目3の26
 フリガナ オカ タニ ススム
 氏 名 岡 谷 進

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

[Patent]

December 6, Showa 49

Director-General of the Patent Office Hideo Saito

[1. TITLE]

The manufacturing method of a heat-shrink urethane-rubber molded product

[2. Inventor]

Address 7-14-15, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi

Name Nakane Ryuichi (et al.)

[3. PATENTEE]

Name (293) Takeda Chemical Industries, Ltd.

Representative Shinbei Konishi

[4. Representative]

Name (5844) of patent attorney Matsui Shoji

[5. The inventory of attached paper]

(1) Specification One copy

(2) Power of Attorney One copy

(3) Patent Counterpart One copy

[6. Inventors other than above]

Name Okaya Susumu

(19)[Publication Country] Japan Patent Office (JP)

Laid-open (Kokai) patent application

(11) Unexamined Japanese Patent Showa 51-67380

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] Showa 51 (1976)6.10

(21)[Application Number] Showa 49-140900

(22)[Application Date] Showa 49 (1974) 12.6

[EXAMINATION REQUEST] UNREQUESTED

(Total Pages 5)

[FI]

7179-37

6613-37

(52) A Japanese classification

25(7)B0

25(5)K4

(51)[ICP 2nd version]

B29H 3/00

B29D 7/24

[Specification]

[1. TITLE]

The manufacturing method of a heat-shrink urethane-rubber molded product

[2. Claim]

Thermoplastic polyurethane rubber is heated until the melting viscosity becomes 107.5 poises or less, subsequently, it draws, cooling so that the melting viscosity may become 108 poises or more.

The manufacturing method of the heat-shrink polyurethane rubber molded product characterized by the above-mentioned

[3. DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

After setting a thermoplastic resin like a PVC to the temperature below a pour point beyond a softening point and drawing and cooling, the phenomenon which will contract if a re heating is carried out, and is recovered to the place near an original shape is known from before, the molded product using this character is also marketed. However, even if it applied the above methods to the material which has rubber-character completely at room temperature, what has a heat-shrink sufficiently was not made.

If the molded product which has a heat-shrink sufficiently can be obtained from the

material which has such rubber-character, further many applications are anticipated. As a material which has rubber-character by the way, thermoplastic polyurethane rubber etc. is mentioned, for example.

However, although this thermoplastic polyurethane rubber shows the completely same character as the rubber which has a normal three-dimensional molecule cross-linking at room temperature, it shows thermoplastic character above that pour point, the molded product of various shape can be made by methods such as the extrusion casting and the injection molding.

Therefore, today it is also one of the polymeric materials used widely.

These inventors earnestly examined this thermoplastic polyurethane rubber.

Consequently, only the molded product obtained by heating and drawing on specific conditions realized showing a heat-shrink phenomenon like a thermoplastic resin like a PVC.

That is, after heating until the melting viscosity once became 107.5 poises or less to in the case of a thermoplastic resin like a PVC being carried out where drawing operation is heated to the temperature below a pour point beyond a softening point in the case of thermoplastic polyurethane rubber, it realized that a molded product showed a heat-shrink phenomenon by carrying out drawing operation, cooling so that the melting viscosity may become 108 poises or more.

Moreover, it realizes that the molded product obtained by the conditions except said is deficient in a heat-shrink, this invention was perfected based on these findings.

That is; this invention heats thermoplastic polyurethane rubber until the melting viscosity becomes 107.5 poises or less, subsequently, it draws, cooling so that the melting viscosity may become 108 poises or more.

It is the manufacturing method of the heat-shrink polyurethane rubber molded product characterized by the above-mentioned.

About the thermoplastic polyurethane rubber used for this invention, (1) a polyglycol of a mean molecular weight 500-5000 which has a hydroxyl group at both the terminals, (2) a organic polyisocyanate which has a 2 or more isocyanate group in the molecule, (3) a polyurethane obtained by making the chain extender which has at least 2-piece active hydrogens, such as a diol, react, the pour point is about 100 - 22 degrees-Celsius.

A pour point is temperature from which polyurethane rubber will be in a fluid state here. As a polyglycol of (1), linear polymers, such as polyester, a polyether, and polyether ester, are mentioned.

As polyester, the polyester generated by polycondensation from organic dibasic acids, such as a succinic acid, adipic acid, a sebacic acid, a maleic acid, and a terephthalic

acid from aliphatic glycol, such as an ethylene-glycol * propylene glycol, butylene glycol, a hexamethylene glycol, and diethylene glycol, or it is the ring-opened polymer of lactone, it uses the polyester which is both the terminal or hydroxyl group which was made to react with a 2 official sensitivity extender like an ethylene glycol, and was obtained.

As a polyether, polyalkylene glycol (a copolymerization polyether is included) like polyethyleneglycol, polypropylene glycol, and polybutylene glycol is desirable.

As polyether ester, the reaction material of said polyether, dibasic acid anhydrides, such as phthalic anhydride, maleic anhydride, succinic anhydride, and the tetrahydro phthalic anhydride, and oxirane compounds, such as an ethyleneoxide and a propylene oxide, is mentioned.

Said polyglycol can also be used in mixture of 2 or more types.

As an organic polyisocyanate of (2), aromatic diisocyanates, such as a diphenyl methane-4,4'- diisocyanate, a tolylene diisocyanate, a naphthylene diisocyanate, a diphenyl isocyanate, a p,p'-cutting-pliers gin isocyanate, and a durene diisocyanate, are suitable.

In addition, aliphatic diisocyanates, such as a hexamethylene diisocyanate, an isophorone diamine diisocyanate, a lysine diisocyanate, and 4,4'- methylene-bis (cyclohexyl isocyanate), or aroma aliphatic diisocyanates, such as m- xylylene diisocyanate, p- xylylene diisocyanates, and those mixtures, are mentioned.

As a diol used as chain extender of (3), diphenol alkanes, such as aliphatic glycol, such as an ethylene glycol and a propylene glycol, and bisphenol A, etc. are desirable, for example.

This thermoplastic polyurethane rubber may contain a well-known filler, a pigment, a weatherproofing stabilizer, etc.

In this invention, said thermoplastic polyurethane rubber is heated until the melting viscosity becomes 107.5 poises or less.

It changes somewhat with a composition, molecular weight, etc. of the thermoplastic polyurethane rubber used.

However, generally heating temperature is more than the pour point of polyurethane rubber.

The temperature is about 100 - 220 degrees-Celsius specifically, preferably it shows at about 120 - 200 degrees-Celsius.

Moreover, a heat time changes with shapes, pour points, etc. of polyurethane rubber. However, it is about 1 minute-10 minutes.

When the pour point of polyurethane rubber is high, a heat time may cause thermal decomposition as it is long.

Thus, it draws, cooling the once heated thermoplastic polyurethane rubber so that the melting viscosity may become 108 poises or more.

That is, for the temperature which operates drawing, the melting viscosity of polyurethane rubber is 108 poises or more, especially since the temperature which becomes 109 - 1011 poises is preferable, it changes variously by the pour point of the polyurethane rubber used.

Generally, the pour point of polyurethane rubber is at a low temperature of about 40 - 60 degrees-Celsius.

It shows at about 40 - 180 degrees-Celsius.

This drawing operation may serve as casting operation, for example, as long as polyurethane rubber is a sheet-like thing, it may draw it one way or bilaterally, and it may make a sheet-like thing.

Moreover, if it is the tubular shape which ends opened wide, one end will be closed, a pressurized gas will be supplied from another end, and it will draw to multiple directions, and the molded product may be made a tubular shape.

Furthermore, as long as it is a ring shape, it may draw to one way or multiple directions.

Draw ratio is about 1.1-6 times, preferably about 1.1-3 times.

There is a molded product obtained by drawing immediately, if it is required it cools gradually and is considered a product.

Thus, the molded product obtained, pour point of polyurethane rubber or temperature about 40 degrees-Celsius lower than a pour point has character to contract by heating between about 1-40mins.

Therefore, it can use for example protection and insulation of the joint of a steel pipe, various electric-wire covered parts, protection of the panel passage section of electric coding, breakage prevention of a glass-bottle mouth etc. and moreover since it has high degree rubber character, wearing is possible also for a complicated shape.

Said character is utilized, the thermoplastic polyurethane rubber product of various kinds of shapes can also be cast by heat-shrinking on the male mold of desired shapes.

The method of this invention is simple to operate it as mentioned above.

And since mechanical capabilities, such as wear-resistance, are excellent, the molded product obtained is very useful industrially.

Next, Reference Example and an Example are given and this invention is demonstrated concretely.

[Reference Example 1]

The 1004.5 g (1 mol) synthetic polybutylene adipate of thermoplastic polyurethane

rubber (molecular weight 1,000, a hydroxyl value 112.5, acid value 0.15, 0.015 % of water components)

4,4'- methylene-di phenyl isocyanate 500g (2 mol) is prepared to the separable flask which set the thermometer of 2l capacitance, the cooling pipe, the nitrogen blowing-in mouth, and the stirring rod, it stirred at 30 minutes and also 80 degrees-Celsius with 60 degrees-Celsius for 90 minutes, and the terminal isocyanate prepolymer of the amine equivalent 890 was obtained.

Furthermore, 1,4- butanediol 87.4g was added, and it stirred at 80 degrees-Celsius for 15 minutes, slushed into the tray made from Teflon, it processed at 100 degrees-Celsius for 4 hours, and the solid thing was obtained.

A draining-board after the birth and a granulator ground at room temperature for three days, and flakes-like polyurethane rubber was obtained.

This rubber was the 100-% modulus 76.3 (Kg/cm³), the 300-% modulus 226 (kg/cm³), Shore-hardness 929A, and pour point about 160 degrees-Celsius.

Moreover, this melting viscosity came out, as shown in degree table.

Melting viscosity

A high chemical-formula flow tester is used, the flow rate is measured by 1.0 mm of diameters of a nozzle, length 10 mm, and the pressure of 100 Kg/cm³, the melting viscosity was calculated.

160 degrees-Celsius	1.3*10 ⁷	Poise
170 degrees-Celsius	9*10 ⁶	Poise
180 degrees-Celsius	1*10 ⁵	Poise
190 degrees-Celsius	3.8*10 ⁴	Poise
200 degrees-Celsius	2.5*10 ⁴	Poise

Similarly 107 or more viscosity uses a high chemical-formula free circuit tester, it was estimated by the flow length inside of the thin tube after putting a fixed-time pressure.

120 degrees-Celsius	Measurement impossibility	
130 degrees-Celsius	2.0*10 ¹¹	Poise
140 degrees-Celsius	2.4*10 ¹⁰	Poise
150 degrees-Celsius	1.3*10 ⁹	Poise

[Reference Example 2]

A 1004.5 g (1 mol) polybutylene adipate (molecular weight 1000, a hydroxyl value 112.5, acid value 0.15, 0.015 % of water components) and 4,4'- methylene-di phenyl isocyanate 375g (1.5 mol) are prepared to the separable flask which set the thermometer of 2l. of capacitance, the nitrogen blowing-in mouth, and the stirring rod,

and it is 30 minutes at 60 degrees-Celsius.

It further was stirred at 80 degrees-Celsius for 90 minutes, and the terminal isocyanate prepolymer of the amine equivalent 1450 was obtained.

Furthermore, 1,4- butanediol 47.3g was added, and it stirred at 80 degrees-Celsius for 15 minutes, slushed into the tray made from Teflon, it processed at 130 degrees-Celsius for 4 hours, and the solid shape thing was obtained.

It was cured for three days at room temperature, it was ground in the granulator and flake-like polyurethane rubber was obtained.

This rubber was the 100-% modulus 36.6 (Kg/cm³), the 300-% modulus 256 (Kg/cm³), Shore-hardness 75A, and pour point about 110 degrees-Celsius.

Moreover, this melt viscosity came out, as shown in degree table.

Melting viscosity

110 degrees-Celsius 1.0*10⁷ Poise

120 degrees-Celsius 8.0*10⁵ Poise

130 degrees-Celsius 3.0*10⁶ Poise

140 degrees-Celsius 1.1*10⁵ Poise

150 degrees-Celsius 0.7*10⁵ Poise

90 degrees-Celsius 1.*10⁹ Poise

100 degrees-Celsius 1.0*10⁸ Poise

[Example 1]

It hangs on the hot calender roll which maintained the sample of Reference Example 1 at 158 degrees-Celsius, and considers as a sheet with a thickness of about 0.8 mm, length 100 mm and the sample piece of a rectangular with a width of 5 mm were cut out from this.

Two marked lines are written in the center section of this sample piece at intervals of 50 mm, it heats to 160 degrees-Celsius for 5 minutes, it is taken out at room temperature and draws at 150 or less degrees-Celsius.

Under the present circumstances, sample temperature has the calorific capacity of itself.

Therefore, the fluidity to some extent is shown at first, it accompanies and deforms to an elongation.

However, cooling progresses soon, and more does not deform but becomes only showing rubber elasticity.

After cooling to room temperature, the distance between marked lines is measured, an elongation is determined.

Next, when this sample piece was heated to the temperature of each time, maintained

at a fixed time, and the change of the distance between marked lines was measured, it became a result as shown in the following table.

[Table 1]

試料番号	延伸比	伸長度	加熱後の残留伸長度		
			120℃ 10分	120℃10分 140℃10分	120℃10分 140℃10分 160℃10分
(1)	2.39	1.39	0.28	0.13	0.10
(2)	1.99	0.99	0.20	0.13	0.08
(3)	2.00	1.00	0.22	0.19	0.11
(4)	3.20	2.20	1.28	0.99	0.70
(5)	3.20	4.20	1.54	0.60	0.40
			100℃ 10分	100℃10分 130℃10分	100℃10分 130℃10分 180℃10分
(6)	3.03	2.03	1.04	1.00	1.04
(7)	4.03	3.03	2.06	2.60	2.34

Table 1

Row 1 (left to right): Sample number, Drawing, Expansion degree, Residual expansion degree after a heating

Row 2: minute, minute, minute

Row 3: minute, minute, minute

Row 4: minute

Row 10: minute, minute

Row 11: minute, minute, minute

Row 12: minute

If heating temperature is 120 or more degrees-Celsius, it becomes original rubber state by heating, the dimension also resets to the place very near a full size method as shown in a top table.

[Example 2]

From the same sheet as that which used in Example 1, the ring of the shape of a doughnut of internal diameter 20 mm and outer diameter 30 mm is cut down, this was heated 160 degrees-Celsius for 5 minutes.

The melting viscosity of a sample was 1.3×10^7 poises, as shown in Table 1 in Example 1.

It draws about 2.5 times, cooling this sample like Example 1.

The glass tube of outer diameter 37 mm is equipped with this, shortly after heating by the hot-air burner, a sample starts contraction, it changed into the state where became the band of width about 4 mm and it contacted to the glass-tube faceside.

[Example 3]

The same sample as that which used in Example 1 is paid to an extruder, it extrudes at 100 degrees-Celsius, the tube of internal diameter 16 mm and outer diameter 20 mm is made.

This is chopped in length of 20 mm, it draws after heating to 160 degrees-Celsius for 5 minutes until an internal diameter is set to about 50 mm, cooling like Example 1.

With the glass bottle with a mouth screw of volume approximately 150c.c., the mouth screw section whose outer diameter of the mouth screw section is 42 mm is equipped with this, when heated for 10 minutes to 140 degrees-Celsius, the sample changed into the state where contracted and contact coating of the mouth screw section was completely carried out along the shape.

[Example 4]

The sample of Reference Example 2 is hung on a hot calender roll of 120 degrees-Celsius, it is made to be a sheet with a thickness of about 0.8 mm, from this, a sample piece is made like what was stated to Example 1, and two marked lines are written in.

This is heated for 5 minutes to 120 degrees-Celsius, it draws cooling to 100 or less degrees-Celsius, the distance between marked lines is measured.

Next, this is heated to various kinds of temperature, the following result was obtained when the coefficient of contraction was measured.

[Table 2]

試料番号	延伸比	伸長率	加熱後の延伸率伸長度		
			70℃	70℃10分	90℃10分
			1.0分	100℃10分	100℃10分
					110℃10分
(1)	2.18	2.18	0.82	0.88	0.88
(2)	1.02	0.98	0.10	0.07	0.05
(3)	2.24	2.24	1.21	1.21	0.96
			70℃	70℃10分	70℃10分
			1.0分	80℃10分	80℃10分
					90℃10分
(4)	2.18	2.18	1.79	1.82	1.02
(5)	2.00	1.00	0.45	0.74	0.96

Table 1

Row 1 (left to right): Sample number, Drawing, Expansion degree, Residual expansion degree after a heating

Row 2: minute, minute, minute

Row 3: minute, minute, minute

Row 4: minute

Row 8: minute, minute

Row 9: minute, minute, minute

Row 10: minute

[REPRESENTATIVES] Patent attorney Shoji Matsui

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.